

PAT-NO: JP409208889A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09208889 A

TITLE: PROTECTIVE WATER-REPELLENT COMPOSITION FOR BUILDING

PUBN-DATE: August 12, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MATSUMOTO, MAKOTO

URABE, TAKASHI

KATO, MINORU

TAMORI, KOJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA SILICONE CO LTD

JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

COUNTRY

N/A

N/A

APPL-NO: JP08021512

APPL-DATE: February 7, 1996

INT-CL (IPC): C09D151/08, C09D005/00 , C09D005/16

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a protective water-repellent compsn. for a building which forms a film excellent in weatherability, adhesive properties, and resistances to water and heat on the external surface of a building, enables the stain resistance and water repellency of the surface to last for a long term, and protects the beautiful appearance of the surface from staining or degradation.

SOLUTION: This compsn. contains a modified polyorganosiloxane emulsion obtd. by polymerizing 99-10 pts.wt. monomer component (IV) comprising 19.5-

99.5wt.%
alkyl (meth)acrylate (a) having a 1-10C alkyl group, 0.5-50wt.%
ethylenically
unsatd. carboxylic acid (b), and 0-80wt.% other copolymerizable
monomers (c),
the sum of monomers (a), (b), and (c) being 100wt.%, in the presence
of a
water-base emulsion of 1-90 pts.wt. polyorganosiloxane polymer (III)
obtd. by
the polycondensation of an organosiloxane and a graft cross-linker in
a wt.
ratio of (99.98:0.02)-(80:20), the sum of components III and IV being
100
pts.wt.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1998-056350

DERWENT-WEEK: 199806

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Water-repellent composition for protecting constructions
emulsion, - contains modified poly:organo:siloxane-based
repelling and has good and durable adhesiveness and water
property

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON GOSEI GOMU KK[JAPS] , TOSHIBA SILICONE
KK[TSIL]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0021512 (February 7, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 09208889 A</u>	August 12, 1997	N/A
013 C09D 151/08		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 09208889A	N/A	1996JP-0021512
February 7, 1996		

INT-CL (IPC): C09D005/00, C09D005/16 , C09D151/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09208889A

BASIC-ABSTRACT:

A water-repellent composition contains a modified polyorganosiloxane-based emulsion. The emulsion is obtained by polymerising (I) 99-10 parts weight (pts. wt.) (w.r.t. 100 pts. wt. (I) + (II)) of a monomer component consisting of (a) 19.5-99.5 wt.% (w.r.t. 100 wt.% (a)-(c)) of an acrylic acid alkyl ester and/or methacrylic acid alkyl ester having 1-10C alkyl group, (b) 0.5-50 wt.% of an ethylene-based unsaturated carboxylic acid, and (c) 0-80 wt.%

of another
monomer polymerisable with them; in the presence of an aqueous
dispersion of
(II) 1-90 pts. wt. (by solid content) of a polyorganosiloxane-based
polymer
obtained by polycondensing (III) organosiloxane with (IV) a graft-
crossing
agent of 0.02-20 wt.% (w.r.t. total of (III) and (IV)).

USE - The composition is used for protecting constructions.

ADVANTAGE - The composition provides outside surface of constructions
with
excellent and durable adhesiveness, water repelling property, and
resistance to
water, weather, heat and fouling.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: WATER REPEL COMPOSITION PROTECT CONSTRUCTION CONTAIN
MODIFIED POLY

ORGANO SILOXANE BASED EMULSION DURABLE ADHESIVE WATER
REPEL
PROPERTIES

DERWENT-CLASS: A14 A26 A82 G02

CPI-CODES: A04-F01A1; A06-A00E1; A07-B; A10-C03B; A12-B01A; A12-
B01C;

A12-B01W; G02-A05; G02-A05G;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G0340*R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63
F41 F89 D11 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 ; G0384*R
G0339

G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63 F41 F89 D11 D85 D86
D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 ; G0022*R D01 D51 D53 D60 F35*R ;
H0011*R

; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2551 L2506 ; S9999 S1025 S1014 ;
P0088

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; B9999 B3509 B3485 B3372 ; Q9999 Q7114*R ; K9676*R ;
K9483*R ; B9999 B5301 B5298 B5276 ; B9999 B4706*R B4568 ; B9999
B4864 B4853 B4740 ; B9999 B4682 B4568 ; B9999 B4728 B4568 ; B9999
B5323 B5298 B5276 ; B9999 B5287 B5276

Polymer Index [1.3]

018 ; A999 A635 A624 A566 ; A999 A646 A624 A566

Polymer Index [2.1]

018 ; G0022*R D01 D51 D53 F87 Si 4A H0146 ; G0022*R D01 D51 D53

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開平9-208889

(43)公開日 平成9年(1997)8月12日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 151/08	P G X		C 0 9 D 151/08	P G X
5/00	P P A		5/00	P P A
5/16	P Q M		5/16	P Q M

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平8-21512

(22)出願日 平成8年(1996)2月7日

(71)出願人 000221111

東芝シリコン株式会社

東京都港区六本木6丁目2番31号

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 松本 誠

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

(72)発明者 占部 孝

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

(74)代理人 弁理士 須山 佐一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 建築物用保護撥水性組成物

(57)【要約】

【課題】 建築物の外面に、耐候性、密着性、耐水性、耐熱性に優れた被膜を形成し、耐汚染性や撥水性を長期に亘って持続させ、外面の美観を汚染や劣化から保護する建築物用保護撥水性組成物を提供する。

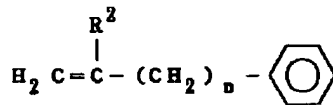
【解決手段】 本発明の建築物用保護撥水性組成物は、オルガノシロキサン (I) にグラフト交叉剤 (II) を、(I) と (II) 成分の合計量に対して0.02~20重量%の割合で重縮合して得られるポリオルガノシロキサン系重合体 (III) 1~90重量部 (固形分) の水性分散体の存在下に、(a) アルキル基の炭素数が 1~10の (メタ) アクリル酸アルキルエステル19.5~99.5重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸 0.5~50重量%、および (c) 共重合可能な他の単量体 0~80%からなる単量体成分 (IV) 99~10重量部を、重合することによって得られるポリオルガノシロキサン系エマルジョンを含有している。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オルガノシロキサン (I) にグラフト交叉剤 (II) を、(I) 成分と (II) 成分の合計量に対して0.02~20重量%の割合で重縮合して得られるポリオルガノシロキサン系重合体 (III) 1~90重量部 (固形分) の水性分散体の存在下に、(a) アルキル基の炭素数が1~10のアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステル19.5~99.5重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸 0.5~50重量%、および (c) これらと共重合可能な他の単量体 0~80重量% [ただし (a) + (b) + (c) = 100重量%] からなる単量体成分 (IV) 99~10重量部 [ただし、(III) + (IV) = 100重量部] を重合することによって得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを、含有することを特徴とする建築物用保護撥水性組成物。

【請求項2】 グラフト交叉剤 (II) が、以下の化学式【化1】



(式中、R² は水素原子または炭素数 1~6のアルキル基、nは 0~12の整数を示す。) で表される不飽和基と、アルコキシシリル基とを合せ持つ化合物である請求項1記載の建築物用保護撥水性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体の存在下に、単量体成分を重合して得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを含有する建築物用保護撥水性組成物に係わり、さらに詳しくは、耐候性、密着性、耐水性、耐熱性、撥水性、耐汚染性に優れた被膜を形成し、建築物の壁面や屋根瓦などの外面の美観を長期間に亘って保護する建築物用保護撥水性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、建築物の壁面や屋根瓦などの外面は、排気ガス、酸性雨、砂塵などの影響や塩害、凍害などを受けて表面が劣化し、美観が低下するという問題がある。そのため、このような美観の低下を防止する方法や、美観の低下した建築物の外面を補修する方法が種々検討されている。

【0003】 補修方法としては、例えば洗剤を用いて外表面を洗浄し、汚れを除去する方法がある。しかし、洗剤を用いる方法は、外表面に付着した汚れを除去することができても、洗剤やブラシなどの影響を受けるため、表面の美観を再び向上させるまでには至らなかった。また、洗浄後の美観を向上させるために、炭化水素などのワックス成分を主成分とする水性エマルジョンや有機溶剤溶液を、建築物の外面に塗布することも提案さ

2

れているが、この提案では、ほこりの巻き込みによる汚れの再付着、耐水性不良に伴う被膜の流れ落ちや剥離などの問題があった。

【0004】 また、石膏を主成分とするコーティング剤も提案されているが、このコーティング剤には、熱硬化時の収縮により、被膜表面にクラック、反りなどが発生するという問題があった。さらに、コンクリートなどの多孔質無機材料に、シラン化合物やポリシロキサンを主成分とするコーティング剤を塗布し、撥水性を付与して劣化を防止する方法が知られている (例えば特開昭 57-126878号公報、同 62-197369号公報、特開平1-292089号公報、同 2-70787号公報、同2-150477号公報参照。) が、これらの方法も、建築物の壁面や屋根瓦などの長期間に亘る美観保護に関して、十分に満足できるものではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は以上のような従来技術の課題を背景になされたもので、建築物の壁面や屋根瓦などの外面に、耐候性、密着性、耐水性、耐熱性に優れた被膜を形成し、耐汚染性や撥水性を長期に亘って持続させ、それら外面の美観を汚染や劣化から保護する建築物用保護撥水性組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定のグラフト交叉基を含有するポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体の存在下に、単量体成分を重合して得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを含有する保護撥水性組成物が、耐候性、密着性、耐水性、耐熱性、撥水性、耐汚染性に優れた被膜を形成し、建築物の壁面や屋根瓦などの外面の美観を長期に亘って保護することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち本発明の建築物用保護撥水性組成物は、オルガノシロキサン (I) にグラフト交叉剤 (I) を、(I) 成分と (II) 成分の合計量に対して0.02~20重量%の割合で重縮合して得られるポリオルガノシロキサン系重合体 (III) 1~90重量部 (固形分) の水性分散体の存在下に、(a) アルキル基の炭素数が 1~10のアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステル19.5~99.5重量%、(b) エチレン系不飽和カルボン酸 0.5~50重量%、および (c) これらと共重合可能な他の単量体 0~80重量% [ただし (a) + (b) + (c) = 100重量%] からなる単量体成分 (IV) 99~10重量部 [ただし、(III) + (IV) = 100重量部] を重合することによって得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを、含有することを特徴としている。

【0008】 本発明に使用されるオルガノシロキサン (I) は、一般式 R¹_nSiO_{(4-n)/2} (式中、R¹ は

3

置換または非置換の1価の炭化水素基であり、mは0～3の整数を示す。)で表される構造単位を有するものであり、置換または非置換の1価の炭化水素基 R^1 としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、フェニル基、およびそれらをハロゲン原子またはシアノ基で置換した置換炭化水素基などを挙げることができる。また、直鎖状、分岐状または環状構造を有するオルガノシロキサンを使用することができるが、特に環状構造を有するものの使用が好ましい。

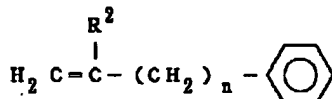
【0009】このようなオルガノシロキサン(I)の具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物の他に、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを挙げることができる。なお、このオルガノシロキサン(I)は、あらかじめ縮合(重縮合)された、例えばポリスチレン換算の重量平均分子量が500～10,000程度のポリオルガノシロキサンであっても良い。また、オルガノシロキサン(I)がそのようなポリオルガノシロキサンである場合、その分子鎖末端は、例えば

水酸基、アルコキシ基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基などで封鎖されていても良い。

【0010】次に、本発明で使用されるグラフト交叉剤(II)としては、次のものを挙げることができる。

【0011】(1)以下の化学式

【化2】



(式中、 R^2 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基、nは0～12の整数を示す。)で表される不飽和基と、アルコキシシリル基とを合せ持つ化合物。

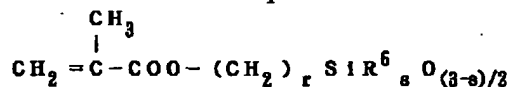
【0012】(2)一般式 $R^3_p SiO_{(3-p)/2}$ (式中、 R^3 はビニル基またはアリル基、pは0～2の整数を示す。)で表される化合物。具体例としては、ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン、アリルメチルジメトキシシランを挙げることができる。

【0013】(3)一般式 $HSR^4 SiR^5_q O_{(3-q)/2}$ (式中、 R^4 は炭素数1～18の2価または3価の脂肪族飽和炭化水素基、 R^5 は脂肪族不飽和基を含有しない炭素数1～6の1価の炭化水素基であり、qは0～2の整数を示す。)で表される化合物。具体例としては、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランを挙げることができる。

【0014】(4)以下の化学式

【化3】

4



(式中、 R^6 は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはフェニル基であり、rは1～6の整数、sは0～2の整数を示す。)で表される化合物。具体例としては、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランを挙げることができる。

【0015】これらのグラフト交叉剤(II)のうち特に好ましいものは、前記(1)の不飽和基とアルコキシシリル基とを合せ持つ化合物である。

【0016】この(1)グラフト交叉剤についてさらに詳述すると、前記化学式の R^2 としては、水素原子または炭素数1～6のアルキル基が挙げられるが、水素原子または炭素数1～2のアルキル基が好ましく、さらに水素原子またはメチル基であることが好ましい。また、nは0～12の整数であり、より好ましくは0である。

【0017】このような(1)グラフト交叉剤としては、具体的にはp-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(m-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、1-(m-ビニルフェニル)メチルジメチルイソプロポキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルフェノキシ)プロピルメチルジエトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、1-(o-ビニルフェニル)-1,1,2-トリメチル-2,2-ジメトキシジシラン、1-(p-ビニルフェニル)-1,1-ジフェニル-3-エチル-3,3-ジエトキシジシロキサン、m-ビニルフェニル-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジフェニルシラン、[3-(p-イソプロピルベンゾイルアミノ)プロピル]フェニルジプロポキシシランなどの化合物を挙げることができ、これらの化合物単独の他、これらの混合物も使用することができる。これらの中でも、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシランの使用が好ましく、特にp-ビニルフェニルメチルジメトキシシランの使用が好ましい。これらの(1)グラフト交叉剤を用いることによりグラフト率の高い重合体が得られ、したがって特性が一段と優れた本発明の目的とする建築物用保護親水性組成物が得られる。

【0018】以上記載した(1)～(4)のグラフト交叉剤(II)の使用割合は、前記オルガノシロキサン

(I)成分と(II)成分との合計量に対して、0.02～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは0.5～5重量%である。グラフト交叉剤(II)の割合が0.02重量%未満では、得られるポリオルガノシロキサン系重合体(III)と後述する単量体成分(VI)とのグラフト重合において、高いグラフト率が得られず、その結果、被膜として十分な強度が得られない。一方、グラフ

ト交叉剤 (II) の割合が20重量%を超えると、グラフト率は増大するが、グラフト交叉剤 (II) の割合の増加とともに重合体が低分子量となり、その結果、被膜として十分な強度が得られない。

【0019】ポリオルガノシロキサン系重合体 (III) を製造するには、例えばはじめにアニオン系界面活性剤またはカチオン系界面活性剤などの界面活性剤と、必要に応じて水酸化カリウムなどの触媒成分とを水に溶解し、次いで前記オルガノシロキサン (I) とグラフト交叉剤 (II) とをそれぞれ攪拌しながら添加する。これをホモミキサー、コロイドミルあるいはラインミキサーなどの乳化機を用いて粗乳化し、さらに加圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーなどの乳化機を通して乳化することによりエマルジョンを得る。そして、第1の反応工程として、このエマルジョンを70~90℃で1~15時間保持し、次に第2の反応工程として、0~40℃で1~500時*



(式中、 R^7 は炭素数 6~30の1価の脂肪族炭化水素基、 R^8 は炭素数 1~30の1価の脂肪族炭化水素基であり、 n および m はそれぞれ化合物中の全炭素数が6~30となるような整数を示す。)

ここで、(1)式および(2)式中の R^7 は、炭素数が6~30より好ましくは6~18の1価の脂肪族炭化水素基であり、例えばヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、セチル基、ステアシル基、ミリスル基、オレイル基、ノネニル基、オクチニル基、フィチル基、ペンタデカジエニル基などを挙げることができる。また、(3)式および(4)式中の R^8 は、炭素数が1~30より好ましくは6~18の1価の脂肪族炭化水素基であり、例えば R^7 と同様の脂肪族炭化水素基を挙げることができる。

【0023】(1)式あるいは(2)式で表されるアニオン系界面活性剤としては、具体的にはヘキシルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、セチルベンゼンスルホン酸、オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、オレイルサルフェート、セチルサルフェートなどを挙げることができる。また(3)式で表されるアニオン系界面活性剤として40は、例えばテトラデセンスルホン酸が挙げられ、(4)式で表されるアニオン系界面活性剤としては、例えばヒドロキシテトラデカンスルホン酸が挙げられる。

【0024】さらに、触媒作用の弱いアニオン系界面活性剤も、重合触媒と併用することで使用することができる。そのようなアニオン系界面活性剤としては、前記(1)式で表される脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、(2)式で表される脂肪族水素サルフェート類、または(3)式および(4)式で表される不飽和脂肪族スルホン酸と水酸化脂肪族スルホン酸との混合物のナトリウム塩、カリウ※50

*間保持することにより乳化重合を進め、ポリオルガノシロキサン系重合体 (III) が所望の重合度に到達した段階で重合を停止する。

【0020】重合の停止に際し、界面活性剤としてアニオン系界面活性剤を用いた場合には、アルカリ性物質を加えて中和し、またカチオン系界面活性剤を用いた場合には、酸性物質を加えて中和することにより重合を停止する。

【0021】このようなポリオルガノシロキサン系重合体 (III) の製造において、アニオン系界面活性剤としては、下記的一般式 (1)~(4) でそれぞれ表される脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族水素サルフェート類、または不飽和脂肪族スルホン酸と水酸化脂肪族スルホン酸との混合物が好適に使用される。

【0022】

※ム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、具体的にはオクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム、ナトリウムラウリルサルフェート、アンモニウムラウリルサルフェート、トリエタノールアミンラウリルサルフェート、テトラデセンスルホン酸ナトリウム、ヒドロキシテトラデカンスルホン酸ナトリウムを挙げることができる。

【0025】また、前記した(1)式あるいは(2)式で表されるアニオン系界面活性剤以外にも、例えばポリオキシエチレン (4) ラウリルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン (13) セチルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン (6) ステアシルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン (4) ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン (4) オクチルフェニルエーテル硫酸アンモニウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルまたは塩、ポリオキシエチレン (3) ラウリルエーテルカルボン酸、ポリオキシエチレン (3) ステアシルエーテルカルボン酸、ポリオキシエチレン (6) ラウリルエーテルカルボン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン (6) オクチルエーテルカルボン酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸エステルまたはその塩などの1種または2種以上を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

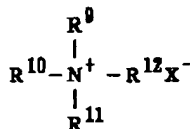
【0026】なお、前記アニオン系界面活性剤と併用する重合触媒としては、通常低分子量オルガノシロキサンの重合触媒として使用される脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族水素サルフェート類、不飽和脂肪族スルホン酸と水酸化脂肪族スルホン酸との混合物、塩素、硫酸、リン酸などの酸性触媒が好適に用いられるが、これ

らに限定されるものではなく、水の存在下で低分子量オルガノシロキサンを重合させることができる触媒であれば、いずれの触媒も使用することができる。

【0027】このようなアニオン系界面活性剤の使用量は、(I)成分と(II)成分の合計量 100重量部に対して、0.5~20重量部とし、特に 0.5~10重量部とすることが好ましい。使用量が 0.5重量部未満では、得られるエマルジョンの安定性が悪くて分離するおそれがあり、反対に20重量部を越えると、エマルジョンが増粘して流動性が悪くなる場合があり好ましくない。また、重合触媒を併用する場合、重合触媒の使用量は特に限定されないが、(I)成分と(II)成分の合計量 100重量部に対して、0.05~10重量部とすることが好ましい。さらにこのとき、水の使用量は、(I)成分および(II)成分の合計量 100重量部に対して、通常50~500重量部、より好ましくは 100~300重量部とする。

【0028】また、ポリオルガノシロキサン系重合体(III)の製造において、カチオン系界面活性剤としては、次の化学式

【化4】



(式中、 R^9 は炭素数 6以上の1価の脂肪族炭化水素基、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ1価の有機基、 X は水酸基、塩素原子または臭素原子を示す。)で表される第四級アンモニウム塩系界面活性剤が好適している。

【0029】ここで、 R^9 は炭素数が 6以上、好ましくは 8~18の1価の脂肪族炭化水素基であり、例えばヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、セチル基、ステアシル基、ミリシル基、オレイル基、ヘキサデシル基、ノネニル基、オクチニル基、フィチル基、ベンタデカジエニル基などが挙げられる。また、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ同種または異種の1価の有機基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、キセニル基、ナフチル基などのアリール基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基などが挙げられる。

【0030】このような第四級アンモニウム塩系界面活性剤としては、具体的にはラウリルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ステアリルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジオクチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジステアリルジメチルアンモニウムヒドロキシド、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ジココイルジメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコ

ニウム、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムなどが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

【0031】なお、このようなカチオン系界面活性剤は触媒作用が弱いので、重合触媒と併用することが好ましい。カチオン系界面活性剤と併用される重合触媒としては、通常低分子量オルガノシロキサンの重合触媒として使用される、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属水酸化物を挙げることができる。

【0032】カチオン系界面活性剤の使用量は、(I)成分と(II)成分の合計量 100重量部に対して、0.5~50重量部とし、特に 1~20重量部とすることが好ましい。使用量が 0.5重量部未満では、得られるエマルジョンのカチオン性が不充分であり、かつエマルジョンの安定性が悪くて分離するおそれがあり、反対に50重量部を越えると、エマルジョンが増粘して流動性が悪くなる場合があり好ましくない。また、重合触媒を併用する場合、重合触媒の使用量は特に限定されないが、(I)成分と(II)成分の合計量 100重量部に対して、0.05~10重量部とすることが好ましい。

【0033】さらに、乳化重合により得られるポリオルガノシロキサン系重合体(III)の水性分散体、および最終的に得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの安定性を向上させるために、ノニオン系界面活性剤を、本発明の目的を損なわない範囲で前記界面活性剤と併用し、乳化重合前または乳化重合後に使用しても良い。

【0034】このようなノニオン系界面活性剤としては、HLB(親水性親油性バランス)が 6~20のものの使用が好ましい。そのようなノニオン系界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレン(6)ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン(7)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(20)ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン(3)オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン(18)ノニルフェニルエーテル、モノステアリン酸ポリエチレングリコール(E014)、ジステアリン酸ポリエチレングリコール(E080)、ポリオキシエチレン(20)硬化ヒマシ油、モノラウリン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレン(6)ソルビタン、トリオレイン酸ポリオキシエチレン(20)ソルビタン、テトラオレイン酸ポリオキシエチレン(40)ソルビット、モノオレイン酸ポリオキシエチレン(15)グリセリル、モノステアリン酸ポリオキシエチレン(15)グリセリル、モノパルミチン酸ソルビタン、ポリオキシエチレン(10)ベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン(10)フィトステロール、ポリオキシエチレン(10)ポリオキシプロピレン(4)セチルエーテル、ポリオキシエチレン(5)ステアリルアミン、ポリオキシエチレン(8)ステアリルプロ

ビレングジアミン、ポリオキシエチレン (5) セチルエーテルリン酸ナトリウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】このようなノニオン系界面活性剤の使用量は、乳化重合前に併用する場合には、前記したアニオン系またはカチオン系の界面活性剤 100重量部に対して、0~500重量部とすることが好ましい。使用量が 500重量部を越えると、重合触媒としての活性を損なうので好ましくない。

【0036】このようにして得られるポリオルガノシロキサン系重合体 (III) のポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは 30,000~1,000,000、より好ましくは 50,000~300,000 である。平均分子量が 30,000 未満では、得られる被膜の強度が不十分となり、一方 1,000,000 を超えると、被膜の密着性が低下する。

【0037】本発明の建築物用保護水性組成物に含有される変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンは、このようにして得られるポリオルガノシロキサン系重合体 (III) の水性分散体の存在下に、(a) アルキル基の炭素数が 1~10 のアクリル酸および/またはメタクリル酸 (以下、(メタ) アクリル酸と示す。) アルキルエステル、(b) エチレン系不飽和カルボン酸、および (c) これらと共重合可能な他の単量体からなる単量体成分 (IV) を重合することによって得られる。

【0038】ここで、単量体成分 (IV) を構成する (a) アルキル基の炭素数が 1~10 の (メタ) アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 n-プロピル、(メタ) アクリル酸 i-プロピル、(メタ) アクリル酸 n-ブチル、(メタ) アクリル酸 i-ブチル、(メタ) アクリル酸 n-アミル、(メタ) アクリル酸 i-アミル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸 i-ノニル、(メタ) アクリル酸デシル、ヒドロキシメチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートなどを挙げることができる。これらの (a) (メタ) アクリル酸アルキルエステルは、1 種単独でもあるいは 2 種以上を併用しても使用することができる。この (a) (メタ) アクリル酸アルキルエステルは、得られるエマルジョンから形成される被膜に弾性、強度、密着力を付与するために必須の成分であり、その配合割合は、単量体成分 (IV) 全体に対して 19.5~99.5 重量%、好ましくは 30~99 重量%、さらに好ましくは 40~98 重量% である。配合割合が 19.5 重量% 未満では、被膜の弾性、強度が劣り、一方 99.5 重量% を超えると、重合系の安定性が劣り、また被膜の密着力などが低くなり好ましくない。

【0039】また、単量体成分 (IV) を構成する (b) エチレン系不飽和カルボン酸としては、例えばイタコン酸、(メタ) アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クロ

トン酸などが挙げられ、特に (メタ) アクリル酸の使用が好ましい。これらの (b) エチレン系不飽和カルボン酸は、1 種単独でもあるいは 2 種以上を併用しても使用することができる。この (b) エチレン系不飽和カルボン酸は、得られるエマルジョンの安定性と耐水性および撥水性のバランスを高水準に保つために必須の成分であり、その配合割合は、単量体成分 (IV) 全体に対して 0.5~50 重量%、好ましくは 0.5~30 重量% である。配合割合が 0.5 重量% 未満では、得られるエマルジョンの安定性が低下し、一方 50 重量% を超えると、耐水性・撥水性に劣るものとなり好ましくない。

【0040】さらに、(c) これらと共重合可能な他の単量体としては、例えば 1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロル -1,3-ブタジエンなどの脂肪族共役ジエン；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；(メタ) アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアルキルアミド；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル；エチレン系不飽和ジカルボン酸の酸無水物、モノアルキルエステル、モノアミド類；アミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ブチルアミノエチルアクリレートなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルエステル；アミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、メチルアミノプロピルメタクリルアミドなどのエチレン系不飽和カルボン酸のアミノアルキルアミド；(メタ) アクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリルなどのシアン化ビニル系化合物；グリシジル (メタ) アクリレートなどの不飽和脂肪族グリシジルエステルなどを挙げることができるが、1,3-ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、 α -メチルスチレン、グリシジル (メタ) アクリレートなどの使用が好ましい。これらの (c) 共重合可能な他の単量体は、1 種単独でもあるいは 2 種以上を併用しても使用することができる。(c) 共重合可能な他の単量体の配合割合は、単量体成分 (IV) 全体に対して 0~80 重量%、好ましくは 20~60 重量% であり、配合割合が 80 重量% を超えると、造膜性の低下、成膜後の被膜の変色、収縮などの問題が生じ好ましくない。

【0041】ポリオルガノシロキサン系重合体 (III) の水性分散体の存在下で、前記単量体成分 (IV) を重合する際の仕込み組成は、(III) 成分が固形分換算で 1~90 重量部、好ましくは 5~80 重量部であり、(IV) 成分が 99~10 重量部、好ましくは 95~20 重量部である。ただし、(III) 成分と (IV) 成分との合計が 100 重量部になるようにする。ポリオルガノシロキサン系重合体 (III) が 1 重量部未満では、十分な耐候性、密着性、耐水性、耐熱性、撥水性、耐汚染性を有する被膜が得られない。一方 90 重量部を超えると、被膜として十分な強度が得られず、また成膜性も低下する。

【0042】なお、こうして得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを構成する重合体〔グラフト共重合体のほか、グラフトされていない（共）重合体を含む〕のグラフト率は、通常5%以上、好ましくは10%以上、より好ましくは30%以上である。このように、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを構成する重合体のグラフト率が高いと、グラフト共重合体とグラフトしなかった（共）重合体との間の界面接着力が増大し、成膜時に被膜として充分な強度が得られる。

【0043】本発明の建築物用保護水性組成物に含有される変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを製造するに際しては、ポリオルガノシロキサン系重合体（III）の水性分散体に、単量体成分（IV）を通常のラジカル重合法によってグラフト重合する方法が採られる。ラジカル重合開始剤としては、例えばクメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメタンハイドロパーオキシドなどの有機ハイドロパーオキシド類からなる酸化剤と、含糖ピロリン酸鉄処方、スルホキシレート処方、含糖ピロリン酸鉄処方／スルホキシレート処方の混合処方などの還元剤との組み合わせによるレドックス系の開始剤；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2-カルバモイルアザイソブチロニトリルなどのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの有機過酸化物などを挙げることができ、特にレドックス系の開始剤の使用が好ましい。これらのラジカル重合開始剤の使用量は、単量体成分（IV）100重量部に対して、通常0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部である。

【0044】このときのラジカル重合法は、乳化重合によって実施することが好ましい。乳化重合に際しては、前記ラジカル重合開始剤、界面活性剤、連鎖移動剤などが使用される。ここで、界面活性剤としては、前記アニオン系、カチオン系およびノニオン系の界面活性剤を挙げることができ、これらの1種または2種以上を併用して使用することができる。界面活性剤の使用量は、単量体成分（IV）に対して、通常0.1～10重量%、好ましくは0.1～5重量%の割合とする。連鎖移動剤としては、t-ブチルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン系化合物を挙げることができ、単量体成分（IV）に対して、通常0.02～1重量%の割合で使用することができる。

【0045】また、乳化重合に際しては、前記したラジカル重合開始剤、界面活性剤、連鎖移動剤などの他に、必要に応じて各種電解質、pH調整剤などが併用される。そして、単量体成分（IV）100重量部に対して、水を100～500重量部と、前記ラジカル重合開始剤、界面

活性剤、連鎖移動剤などの前記範囲内の量を使用し、重合温度5～100℃、より好ましくは50～90℃、重合時間0.1～10時間の条件で乳化重合させる。なお、この乳化重合は、オルガノシロキサン（I）とグラフト交叉剤（II）との重縮合によって得られるポリオルガノシロキサン系重合体（III）を含有する水性分散体に、各単量体成分（IV）およびラジカル重合開始剤を直接加えることによって実施することが好ましい。

【0046】また、前記した各単量体成分（a）～（c）の添加方法は特に制限されるものではなく、一括添加法、連続添加法あるいは分割添加法などの任意の方法を採ることができる。さらに、得られるエマルジョンの重合転化率（反応率）は、99.5%以上であることが好ましい。またさらに、本発明に含有される変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを得るに際して、シード重合を採用する場合には、ポリオルガノシロキサン系重合体（III）をシード粒子とし、これに単量体成分（IV）を加えて乳化重合させれば良い。以上のようにして得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンのポリスチレン換算の重量平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは50,000～2,000,000、さらに好ましくは100,000～800,000である。平均分子量が50,000未満では、被膜の弾性、強度が不充分となり、一方2,000,000を超えると、被膜の密着力が低下するので好ましくない。

【0047】さらに、本発明の建築物用保護水性組成物に含有される変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンにおいては、被膜に優れた耐熱性や表面の強度、耐候性などを付与するために、エマルジョンを構成する重合体〔グラフト共重合体およびグラフトされていない（共）重合体を含む〕の示差熱分析計により測定されるガラス転移温度の最も高い値を、80℃以下とすることが好ましく、-60℃～+60℃とすることがより好ましい。この重合体のガラス転移温度は、単量体成分（IV）中の単量体の組成を調整することによって、適宜決定することができる。

【0048】また、この変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの粒子径は、30～800nmより好ましくは50～600nmの粒子が、全粒子の80重量%以上を占めるような粒子径分布を持つようにすることが望ましい。粒子径分布がこのような範囲にあるようにすると、造膜性が良いうえに系の安定性が保たれ、かつ物性のバランスがとれるという効果がある。なお、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの粒子径の調整は、界面活性剤の量、重合温度などを調整することにより容易に実施することができる。さらに、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの固形分濃度は、通常20～70重量%とし、好ましくは30～60重量%とする。

【0049】本発明の建築物用保護水性組成物は、前記した変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを含

有していれば良く、そのまま、あるいは必要に応じて本発明の目的を損なわない程度に、任意の材料を任意の割合で添加して得られる。このような任意の成分としては、以下に示すものがあり、これらの1種または2種以上を0~99.9重量%の割合で添加することができる。

【0050】すなわち、添加成分としては、トリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ(n-プロポキシ)シランなどのシラン化合物、ならびにこれらの部分加水分解物；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、4-エテニルフェニルトリメトキシシランなどの有機官能基含有シラン化合物、ならびにこれらの部分加水分解物あるいは反応混合物；3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基、3-グリシドキシプロピル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基、3-メルカプトプロピル基、ビニル基、3-メタクリロキシプロピル基、4-エテニルフェニル基などを含有する有機官能基含有ポリジメチルシロキサンおよびこれらの反応混合物；前記有機官能基含有シラン化合物と有機官能基含有ポリジメチルシロキサンの反応混合物；前記した特定の有機官能基を含有せず、分子末端がアルキル基や水酸基で封鎖された直鎖状または分岐状のポリオルガノシロキサン；ジブチルスズラウレート、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、オクチル酸鉄、オクチル酸亜鉛などの有機酸金属塩；カオリン、タルク、ケイ石、ケイ藻土、バーライト、炭酸カルシウム、ゼオライト、アルミナ、含水ケイ酸、酸化クロム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化セリウム、酸化マグネシウム、フッ化カルシウム、ベントナイト、モンモリロナイト、シラスパルーン、マイカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウム、ダイヤモンドパウダー、ガラスパウダー、セラミックパウダー、ポリオレフィンパウダー、ナイロンパウダー、ポリスチレンパウダー、セルロースパウダー、テフロンパウダー、高級脂肪酸ビスアמיד、高級脂肪酸金属石鹸、アミノ酸系パウダー、シリコン系パウダー、その他の合成樹脂パウダー；流動パラフィン、ワセリン、固形パラフィン、スクワラン、オレフィンオリゴマーなどの炭化水素；イソプロピルパルミテート、ステアリルステアレート、ミリスチン酸オクチルドデシル、2-エチルヘキサン酸トリグリセリドなどの酸エステル；ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの高級アルコール；パルミチン酸、ステアリン酸などの高級脂肪酸；モルホリ

ン、モノエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチルアミノエタノール、ヘキサメトキシメチル化メラミン樹脂などの完全アルキル型メチル化メラミン樹脂、部分アルキル化メチル化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化尿素樹脂などのアミン化合物；エチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ヘキサンジオール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ジグリシジルエーテル、グリセリン・ポリグリシジルエーテル、ジグリセリン・ポリグリシジルエーテル、ソルビトール・ポリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA・ジグリシジルエーテルまたはビスフェノールA・ジグリシジルエーテルなどの多価アルコールのポリグリシジルエーテル、あるいはp-オキシ安息香酸のグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエーテルまたはヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエーテル、さらにはヒダントイン環含有エポキシ樹脂、側鎖にエポキシ基を有するビニル系重合体などのエポキシ化合物；トリレンジイソシアネートならびにその水素添加物および付加物、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびその水素添加物、トリフェニルメタントリイソシアネートおよびその水素添加物、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートおよびその水素添加物、イソホロンジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソシアネート基をブロック化したブロック化ポリイソシアネートなどのイソシアネート化合物；トリス-2,4,6-(1-アジリジニル)-1,3,5-トリアジン、トリス[1-(2-メチル)アジリジニル]ホスフィンオキシド、ヘキサ[1-(2-メチル)アジリジニル]トリホスファトリアジンなどのアジリジン化合物；シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジドなどのヒドラジン化合物；グリオキサール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂のような樹脂系加工剤；エタノールなどの有機溶剤；水；先に例示した各種の界面活性剤などを挙げることができる。またその他に、粘度調整剤、pH調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防錆剤、香料、着色剤などの添加剤を、必要に応じて配合しても良い。

【0051】本発明の建築物用保護膜水性組成物にこれらの成分を添加するには、前記変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンと他の任意の成分とを単に均一に混合するか、あるいは変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョン以外の成分を、予めホモジナイザー、コロイドミル、ラインミキサーなどの乳化機により乳化するか、または攪拌機により均一に混合しておき、これに変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを添加すれば良

い。

【0052】本発明の保護水性組成物により保護被膜を形成することができる建築物の材質（建築材料）としては、通常使用されているものであれば特に限定はなく、例えばコンクリート、モルタル、タイル、レンガ、石材などの無機材料；アルミニウム、鉄、ステンレスなどの金属材料；これらの材料の表面を、ウレタン樹脂系、アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系などの合成樹脂系材料で塗装あるいは吹付け処理したもの；前記した材料の表面を、シリカゾール系、水ガラス系、ケイ酸塩系などのケイ酸質材料で吹付け処理したものなどが挙げられる。また、このような材質の建築物外面に、本発明の保護水性組成物を塗布する方法としては、ハケ塗り、スプレー塗り、ローラー塗りなどがあり、これらの方法で塗布した後、室温あるいは加熱乾燥により被膜の硬化を行えば良い。硬化被膜の膜厚は、0.1~50 μm とすることが好ましく、より好ましくは0.5~15 μm とする。

【0053】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の部および％は、特に断らない限り重量部および重量％を示す。

【0054】まず、ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体A、BおよびCをそれぞれ製造した。

【0055】（ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Aの製造） ρ -ビニルフェニルメチルジメトキシシラン 1.5部およびオクタメチルシクロテトラシロキサン 8.5部を混合したものを、ドデシルベンゼンスルホン酸 2.0部を溶解したイオン交換水 150部に加え、ホモミキサーで予備撹拌した後、加圧ホモジナイザーにより 300kgf/cm² の圧力で 2回通すことにより、乳化・分散させた。この分散体を、コンデンサー、窒素導入口および撹拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、撹拌混合しながら85℃で 5時間加熱し、次いで 3時間かけて 5℃まで徐冷した後、さらに 5℃で24時間冷却した。そして、得られた分散体を、10%炭酸ナトリウム水溶液により pH 7に中和して重合反応を停止させることで、ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Aを得た。

【0056】この水性分散体Aの 105℃× 3時間での不揮発分は36.5%であり、平均粒子径は 260nmであった。また、この水性分散体Aをイソプロピルアルコールで破壊し、ポリオルガノシロキサン系重合体を取り出してGPC測定を行なったところ、重量平均分子量は 520,000であった。

【0057】（ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Bの製造）前記した水性分散体Aの製造において、 ρ -ビニルフェニルメチルジメトキシシランを使用せず、オクタメチルシクロテトラシロキサンを 100部使用した以外は同様にして、ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Bを得た。

【0058】この水性分散体Bの 105℃× 3時間での不

揮発分は36.7%であり、平均粒子径は 262nmであった。また、この水性分散体Bをイソプロピルアルコールで破壊し、ポリオルガノシロキサン系重合体を取り出してGPC測定を行なったところ、重量平均分子量は 515,000であった。

【0059】（ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Cの製造）前記水性分散体Aの製造において、ドデシルベンゼンスルホン酸 2.0部の代わりに、テトラデセスルホン酸ナトリウム/ヒドロキシテトラデカンスルホン酸ナトリウム=75/25（重量比）混合物（ライオン株式会社製、リボランPJ-400）2部と硫酸 0.4部を使用した以外は同様にして、ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Cを得た。

【0060】この水性分散体Cの 105℃× 3時間での不揮発分は36.5%であり、平均粒子径は 260nmであった。また、この水性分散体Cをイソプロピルアルコールで破壊し、ポリオルガノシロキサン系重合体を取り出してGPC測定を行なったところ、重量平均分子量は 520,000であった。

【0061】実施例1~5、比較例1~5

コンデンサー、窒素導入口および撹拌機を備えたセパラブルフラスコに、前記ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体A、BまたはCの所定量、イオン交換水70部および過硫酸カリウム 0.3部を仕込み、気相部を15分間窒素ガスで置換し、80℃に昇温した。一方、別容器で、イオン交換水30部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩 1.0部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5部、および表1および表2に示すビニル系単量体を撹拌混合してプレ乳化物を調製し、4時間かけて前記フラスコ内に滴下した。滴下中は、窒素ガスを導入しながら80℃で反応を行なった。滴下終了後、さらに85℃で 2時間撹拌して反応を終了させた。その後25℃まで冷却し、アンモニア水でpH 7に調整し、変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを得た。なお、ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体A、BまたはCと各ビニル系単量体の仕込み量は、表1および表2にそれぞれ示す通りである。また、表1および表2における*1)~*4)は、それぞれ以下の化合物を示すものである。

【0062】*1) nBA=アクリル酸n-ブチル

*2) MMA=メタクリル酸メチル

*3) ST=スチレン

*4) AA=アクリル酸

比較例6

実施例1と同様のセパラブルフラスコに、イオン交換水 70部および過硫酸カリウム 0.3部を仕込み、気相部を15分間窒素ガスで置換し、80℃に昇温した。別容器で、イオン交換水30部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩 1.0部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5部、および表2に示

17

すビニル系単量体を攪拌混合してアプレ乳化物を調製し、4時間かけて前記フラスコ内に滴下した。滴下中は、窒素ガスを導入しながら80℃で反応を行なった。滴下終了後、さらに85℃で2時間攪拌して反応を終了させた。その後25℃まで冷却し、アンモニア水でpH 7に調整した。得られた共重合体エマルジョンと前記ポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Aとを混合した。なお、各ビニル系単量体の仕込み量およびポリオルガノシロキサン系重合体水性分散体Aの混合量は、表2に示す通りである。

【0063】次いで、実施例1～5および比較例1～6で得られた変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの評価を、それぞれ下記にしたがって行なった。評価結果を、表1および表2にそれぞれ示す。

【0064】〔変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンの評価方法〕

(1) ガラス転移温度

試料約5gをガラス板に薄く引き伸ばし、25℃で7日間乾燥させて、ポリマーフィルムを得た。そして、得られた乾燥フィルムについて、理学電気(株)製の示差走査熱量分析計(DSC)を用い、次の条件でガラス転移温度(Tg)を測定した。

【0065】

配合組成

変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョン	50(部)
エチレングリコール	5
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	
〔日産化学(株)製、ニューレックスR〕	2
溶剤〔出光石油化学(株)製、IPソルベント1620〕	10
イオン交換水	33

次いで、こうして得られた塗膜用保護撥水性組成物について、評価試験を下記にしたがって行なった。試験結果を、表1および表2に併せて示す。

【0069】〔建築物用保護撥水性組成物の評価試験方法〕15cm×15cmの大きさの白色タイル板を、サンドペーパーで軽く擦り擦り傷をつけた。これに、エアージェンを用いて建築物用保護撥水性組成物の試料を吹き付け、1日風乾して保護被膜を形成した。そして、得られた試験片および未処理の白色タイル板を、それぞれ1年間屋外に暴露し、以下の試験項目について評価試験を実施した。

【0070】(1) 汚れの被り性

汚れの被り状況について、同時に暴露した未処理の白色タイル板と目視により比較し、次に示す評価基準にしたがって評価した。

【0071】◎ … 未処理の白色タイル板より汚れの被りが少ない。

【0072】○ … 未処理の白色タイル板と同程度の汚れである。

【0073】△ … 未処理の白色タイル板より汚れて※50

18

*条件 ; 昇温速度20℃/分

雰囲気 ; 窒素ガス

試料量 ; 20mg

(2) グラフト率

グラフト重合生成物の一定量(X)をアセトン中に投入し、振とう機で2時間振とうし、未グラフト(グラフトしていない)重合体を溶解させる。次いで、遠心分離機を用い回転数23,000rpmで30分間遠心分離し、不溶分(グラフト重合体)を得る。そして、これを真空乾燥機を用いて120℃で1時間乾燥させた後、不溶分重量(Y)を測定し、次式によりグラフト率を算出する。

【0066】グラフト率[%] = $\{ (Y) - [(X) \times (グラフト重合生成物中の(III)成分分率)] \} \times 100 / \{ (X) \times (グラフト重合生成物中の(III)成分分率) \}$

(3) 粒子径

大塚電子(株)製レーザー粒径解析システムLPA-3000s/3100を用いて、試料の粒子径を測定した。

【0067】次に、実施例1～5、比較例1～6で得られた変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを用いて、以下の組成の建築物用保護撥水性組成物を調製した。

* 【0068】

※いる。

【0074】× … 著しく汚れていて、見苦しい状態である。

【0075】(2) 撥水性の持続効果

撥水性の持続について、新たに用意した未暴露の試験片と目視により比較し、次に示す評価基準にしたがって評価した。

【0076】◎ … 未暴露の試験片と同等の撥水性を示す。

【0077】○ … 未暴露の試験片よりも撥水性が若干劣るが、十分な撥水性がある。

△ … 未暴露の試験片よりも撥水性が大きく劣るが、若干の撥水性はある。 × … 撥水性が全くない。

【0078】(3) 汚れの除去しやすさ

(2)の試験の評価を終了した後、ウレタンスポンジを用いて一様に水洗いを行ない、その後きれいな綿タオルで水切りを行なった。そして、被った汚れの落ちた状態を未処理の白色タイル板と目視により比較し、次に示す評価基準にしたがって評価した。

【0079】◎ … きれいに汚れが落ちる。

【0080】○ … 未処理の白色タイル板より汚れが落ちやすい。

【0081】△ … 未処理の白色タイル板と同等の汚れ落ちである。

【0082】× … 未処理の白色タイル板より汚れている。

【0083】(4) 防汚性の持続効果

(3) の試験を終了した後、汚染状況について未暴露の試験片と目視により比較し、次に示す評価基準にしたがって評価した。

【0084】◎ … 全く汚染されていない。

【0085】○ … 汚染の程度が少ない。

【0086】△ … 汚染されている。

【0087】× … 著しく汚染されていて、見苦しい状態である。

【0088】(5) 光沢の持続効果(耐候性)

(4) の防汚性の持続効果と同様に、(3) の試験後、光沢の持続について未暴露の試験片と目視により比較し、次に示す評価基準にしたがって評価した。

【0089】◎ … 未暴露の試験片と同等の光沢を示す。

*す。

【0090】○ … 未暴露の試験片よりも光沢が若干劣るが、充分な光沢を示す。

【0091】△ … 未暴露の試験片よりも光沢が大きく劣るが、若干の光沢はある。

【0092】× … 光沢が全くない。

【0093】(6) 汚染化被膜の除去性

1年間の試験を終了した後、汚染された被膜が、一般の洗浄剤で除去できるかどうかを調べ、次に示す評価基準にしたがって評価した。

【0094】◎ … 汚れが少なく、かつ汚れが容易に除去できる。

【0095】○ … 未処理の白色タイル板より汚れが除去しやすい。

【0096】△ … 未処理の白色タイル板と同等の汚れの除去しやすさである。

【0097】× … 未処理の白色タイル板より汚れが除去しにくい。

【0098】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
【配合組成】(部)					
(III)成分					
水性分散体A	100	100	100	10	—
水性分散体B	—	—	—	—	—
水性分散体C	—	—	—	—	100
(IV)成分					
nBA *1)	50	50	50	50	50
MMA *2)	20	0	10	20	20
ST *3)	28	48	30	28	28
AA *4)	2	2	10	2	2
【イソパレンの添加量】					
T.G (°C)	10	10	10	10	10
グラフト率 (%)	85	76	75	62	86
平均粒子径 (nm)	290	260	260	250	290
【試験結果】					
汚れの被り性	○	○	○	○	○
撥水性の持続効果	○	◎	◎	○	○
汚れの除去しやすさ	◎	◎	◎	○	◎
防汚性の持続効果	◎	◎	◎	○	◎
光沢の持続効果	○	◎	○	◎	○
汚染化被膜の除去性	◎	○	○	◎	◎

【表2】

21

22

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
【配合組成】(部)						(混合)
(III)成分						
水性分散体A	100	100	0.5	2000	0	100
水性分散体B	—	—	—	—	100	0
(IV)成分						
nBA *1)	13	40	50	50	50	50
MMA *2)	0	0	20	20	20	20
ST *3)	85	0	28	28	28	28
AA *4)	2	60	2	2	2	2
【エマルジョンの調製】						
Tg (°C)	70	20	10	10	10	10
グラフト率 (%)	62	42	7	99	3	0
平均粒子径 (nm)	240	200	280	260	220	210
【建築物用保護膜の性能】						
汚れの被り性	○	×	○	△	△	△
撥水性の持続効果	△	×	×	×	×	×
汚れの除去しやすさ	×	×	△	△	△	△
防汚性の持続効果	×	×	△	×	×	×
光沢の持続効果	○	△	△	△	×	×
汚染化被膜の除去性	×	△	×	×	△	×

表1から明らかなように、実施例1～5は、本発明の範囲の変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを用いた例であり、本発明の目的とする建築物用保護撥水性組成物が得られている。

【0099】これに対して、表2から明らかなように、比較例1においては、単量体成分(IV)を構成する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用量が本発明の範囲に満たず、被膜の強度、弾性および密着性に劣り、その結果、評価を行なった各特性に劣っている。比較例2においては、単量体成分(IV)を構成するエチレン系不飽和カルボン酸の使用量が、本発明の範囲を超えており、被膜の耐水性と撥水性に劣るため、評価を行なった各特性に劣っている。比較例3においては、各単量体成分(IV)の使用量がそれぞれ本発明の範囲を超えており、得られる被膜の耐候性、密着性、耐水性、耐熱性などが不十分であり、その結果、評価を行なった各特性に劣っている。比較例4においては、各単量体成分(IV)の使用量が本発明の範囲未満となっており、塗布性、成膜性に劣り油状の被膜しか得られず、評価を行なった各特性に劣っている。比較例5においては、配合組成にグラフト交叉剤(II)を含まず、また比較例6においては、ビニル系単量体の共重合エマルジョンとポリオルガノシロキサン系重合体(III)の水性分散体とを混合して*

*いるので、いずれの例においてもグラフト率が低く、被膜の強度と密着性に劣り、その結果、評価を行なった各特性に劣っている。

30 【0100】さらに、別の試験例として、白色タイル板の代わりに、ステンレス板、磨き加工したみかげ石、アクリルリシン吹付けPCパネルをそれぞれ使用し、実施例3で得られた保護撥水性組成物を使用して、同様に評価試験を行なった。その結果、実施例3と同様に、汚れの被り性、撥水性の持続効果、汚れの除去しやすさ、防汚性の持続効果、光沢の持続効果および汚染された被膜の除去性ともに、良好な評価結果を示した。

【0101】

40 【発明の効果】以上の記載から明らかなように、本発明の建築物用保護撥水性組成物は、特定のグラフト交叉基を含有したポリオルガノシロキサン系重合体の水性分散体の存在下に、単量体成分を重合することによって得られる変性ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを含有しているので、建築物の壁面や屋根瓦などに、耐候性、密着性、耐水性、耐熱性に優れた被膜を形成し、汚染に対する耐性や撥水性を長期間持続して発揮し、建築物の外観の美観を汚染や劣化から保護するという特徴があり、産業上極めて有用である。

【0102】

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 稔
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 田守 功二
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内